

古文化財材質調査における蛍光X線分析法の応用

著者	江本 義理
雑誌名	美術研究
号	220
ページ	23-28
発行年	1962-10-10
URL	http://id.nii.ac.jp/1440/00006859/



古文化財材質調査における蛍光X線分析法の応用

江 本 義 理

一 沿 革

仏像の内部構造を探ったり、絵画の顔料の推定や補修部分の考察など、光学的方法による古美術品の研究に使われているX線は、材質の分析の分野でも、X線回析分析・蛍光X線分析など大きな偉力を發揮している。

蛍光X線分析は元素分析を行う分析法であり、X線回析は物質の結晶構造および物性の研究に使用されるものであるが、文化財の材質研究にも利用され、特に非破壊的（X線回析法は大きな制限があるが）を行うことが出来るので、文化財に対してはもってこいの分析方法である。

之等のX線分析法を古文化財の研究に最初に利用されたのは、昭和十二年頃柴田雄次博士および篠田栄氏で、支那戦国秦式古鏡の彩画鏡二個の彩色顔料の固定にX線回析法を用い、赤色、緑色、白色の顔料が、それぞれ朱、緑青、磷酸カルシウム、胡粉（炭酸カルシウム）などから成ることを明らかにした。中でも白色顔料のやや灰色を帯びていたものは、デバイ・シェラーの粉末法による回析像が、胡粉や陶土とは異なるので

ジグバーンX線分光写真機により、カルシウムの化合物であることがわかり、結局燐灰石であることをつきとめられた。

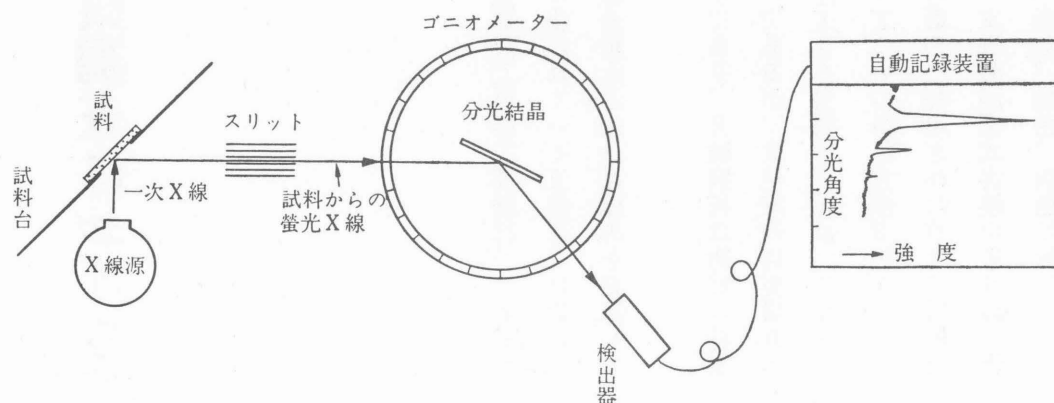
又鏡面の錆の中で、緑色の錆が磷酸塩であることを確認されたが、これは普通では一寸考えられず、二次的に生成されたもので、棺内に副葬品として遺体と共に埋葬され、その分解の結果生ずる燐化合物と鏡面と接触して、磷酸銅が生成したと考えられたが、先頃古代ガラスの研究をしておられる山崎一雄博士の研究によれば、埋葬の時死者の口に含ませる「含蟬」の腐蝕生成物に磷酸鉛があり、古鏡の研究の際の推理が立証出来たと、柴田雄次博士から当時の御苦心を伺うことが出来た。

降って戦後放射能の測定技術が発達したため、X線分析装置にも計数装置が利用されたので長足の進歩を遂げた。筆者も蛍光X線分析法の古文化財への応用を考え、昭和三十二年頃より種々検討を加え、広範囲の対象について測定を行って来たが、幸い昨三十六年度に於て理学電機製の蛍光X線分析装置を購入し、保存科学部に設置することが出来たのでここに蛍光X線分析の原理、装置を紹介し、応用例についてもふれて見たいと思う。

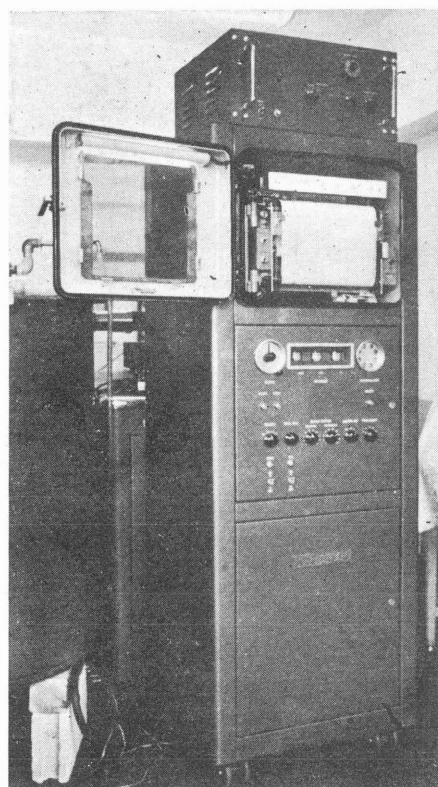
二 螢光X線分析法の原理

X線を物質に照射すると、一部X線は吸収され、一部は透過する。吸

収されたX線エネルギーは、二次効果の β 線、X線などに変換される。二次線の一つである特殊X線は螢光X線ともいわれ、物質内に含まれる原子が白色一次X線の照射により、高エネルギー準位に励起され、ふたたび安定準位にもどるとき発生するものである。このX線をスリットを通して分光結晶に導き、各波長ごとに分光し、検出器によって強度を測定する。各元素の螢光X線の波長は特有であるから、その分光角度から試料の構成元素の種類が判明し、又その強度から含有量を定量することが出来る。分析の適用元素は、原子番号九十二番のウランから十二番のマグネシウム迄で、これは元素の螢光X線のエネルギーが、原子番号の小さな軽い元素の長波長領域では弱くなり、空気中では吸収されてしまうので二十一番元素スカンジウムからマグネ



挿図1 螢光X線分析装置 説明図



挿図3 自動記録装置及び計数装置



挿図2 X線発生装置(A), 試料室(B), 分光結晶(C), 検出器(D)

シウム迄は、真空中又はヘリウムガス気流中で、計数管もガスフロー比例計数管で測定しなければならない。十一番のナトリウム以下は更にエネルギーが弱いので、現在のところ測定不可能である。然し実用の無機分析に於ては、殆んどの元素が分析可能である。

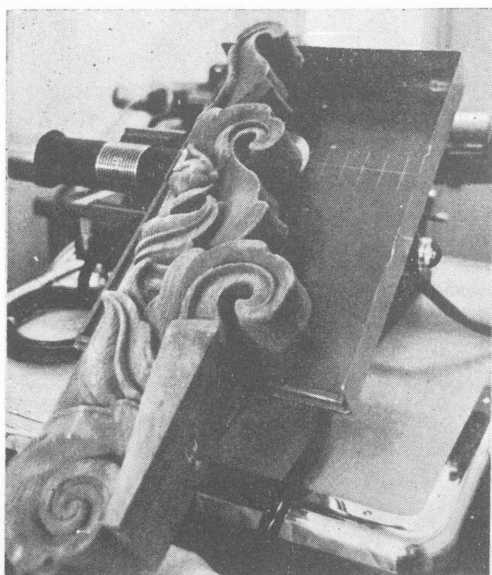
定性分析は試料を適当な電圧、電流で照射し、自記記録されたスペクトル線の波長を解析すれば分析出来る。然し定量分析は含有量の判った標準試料からの蛍光X線強度比を測定して、検量線を作成し試料と標準との強度比から定量分析を行うことが出来る。

三 分析装置

この装置は次の部分から構成されている(挿図1・2・3)。

1 高圧X線発生装置およびX線管球 発生装置(60kVp. 60mA)とマックレット社製密閉式X線管球を組合わせて強力なX線を得ることが出来る。X線は安定のための電源安定装置およびX線管球電源安定装置を含んでいる。

2 試料室 X線照射部と試料ホルダーを格納しており、当研究所のものはD4型と称し、十糎立方のものの何処でも測定出来る大きさのものです、真空にも、



挿図4 大型試料台上に古建築部材(肘木)をセットしたところ

ガスフローの通路にも出来る型のもと、真空などには出来ない「重い元素の領域(九十二番ウランから二十番チタン迄)」しか利用出来ない

い」が、五十糎平方の更に大きな試料の測定が出来る試料台とがある(挿図4)。試料は固体(塊、板、粉末)液体(溶液、コロイド)等、状態に無関係に測定出来る。照射面積は直径三糎の円である。

3 分光系 角度を定めるゴニオメーター、スリット及び分光用単結晶を有し、単結晶は測定波長により弗化リチウム、EDDT等を選択する。

4 検出器 ガイガーミューラー計数管、シンチレーション計数管、ガスフロー比例計数管の三種を必要に応じて使用する。

5 記録装置 ガイガーミューラー計数管を使用する場合には、電子管回路を使用し、シンチレーション計数管およびガスフロー比例計数管の場合は、出力電圧が小さいため、比例増幅器を使用し、この出力をシングルチャンネル波高分析器に加え、被検出元素の特性線のみを検出出来るようにしてある。

四 蛍光X線分析法の特徴

この分析法の長所を挙げれば、次の諸点が考えられる。

- 1 非破壊的である。
 - 2 分析が迅速で精度が高い。
 - 3 試料の形状、性質(液体・固体・結晶質・非晶質)によらず分析が可能である。
 - 4 元素およびその濃度が広範囲にわたって分析可能である。化学分析の困難な元素、例えば稀土類同族元素の測定も行うことが出来る。
 - 5 X線スペクトルは簡単に解析が容易である。
- これに対し、次のような欠点も数えねばならない。
- 1 絶対測定が困難であることから定量分析には標準試料を必要とする。

2 原子番号十一のナトリウム以下の測定が不可能である。

五 蛍光X線分析法の応用

従来の材質決定の方法が多少とも破壊的であったために、明らかにされていない材質が多数あり、その中には永い間言い伝えられてはいるが果してその通りであるのか、信じられてはいるが分析すれば案外別のものかも知れないもの、全然わからないものなどがあるが、これらを定性分析で確認することは、割合に簡単であろう。

更に定量的なことを論ずる場合は、種々神経を使わなければならないであろう。表面の装態、サンプルに対する化学的な標準試料、年代に対する歴史的な標準試料の選定、測定方法や技術的な問題など、多くのことが考えられるが、文化財の材質研究に対しての原則的な条件としては非破壊的ということ、ある程度の精度は犠牲にしても致し方なく、半定量の域で論じなければならぬがゆきも起り得るが、その程度でも大きな意義があり、考古化学、考古学、美術史に資するところ大なるものがあると思ふ。幸にして試料を削りとれる場合には、この分析法の本領を発揮出来るし、また他の微量分析法をも併用して、充分に検討を加えることが出来る。

さて文化財の材質となると、その対象が広範囲にわたっているが、今迄測定を行ったものは、

金属器 青銅—醍醐寺五重塔相輪各部（修理の際削り取った試料をそのまま用いた）の補修材の調査。古鏡、金銅仏など。

金銀製品—出土品金張の破片、金平文の金の定量、小判の金定量、臚

銀の白銅との判別、黄銅、鉛製品など。

陶器 一般の古瀬戸の調査の際、有力な研究手段となったのがこの

X線蛍光分析法である。釉薬の特色をつかむために、定性分析を短波長から長波長領域に亘って行い、釉の厚さによる素地の影響の有無、素地の特性による影響などを検討したが、結局微量成分のうちで、大体見当をつけていた二つの元素の比が両者明らかに異なっていることが判った。

即ちストロンチウムとルビジウムの比が、明らかに古い真の古瀬戸と新しい古瀬戸との間に一線を引くことが出来、この比によって両者を識別することが出来た。ストロンチウムとルビジウムとは、それぞれカルシウムとカリウムと共に随伴し、微量成分として含有されている元素で、釉薬の原料である長石、木灰に由来するものと考えられる。この点については現在追求中であるので詳細は後日に期す。さて完形品の瓶子、壺等の測定は、釉が厚く、一様にかかったところについて注意して行ない、その結果は出土地の判っているものに比べて、永仁銘瓶子と、それに類するもの数点は $\text{SrK}\alpha/\text{RbK}\alpha$ の比がかけ離れて大きく、古い鎌倉時代の真の古瀬戸とは認め難いと断定した。

ガラス ガラスを線で照射すると、着色するが、この着色は加熱することにより消すことが出来るし、長時間経過すれば消失してしまうので一応非破壊的に測定出来る。

顔料 古建築の彩色の選別や、同じ色でも材質の異なるような赤色顔料の朱（硫化水銀）、鉛丹（四三酸化鉛）、ベンガラ（酸化鉄）の三者の区別、例えば丹塗りに、どれが用いられているかなど簡単に出来る。

連子窓の彩色が全部剥落してしまつて、木地にしみ込んだ緑色が僅か

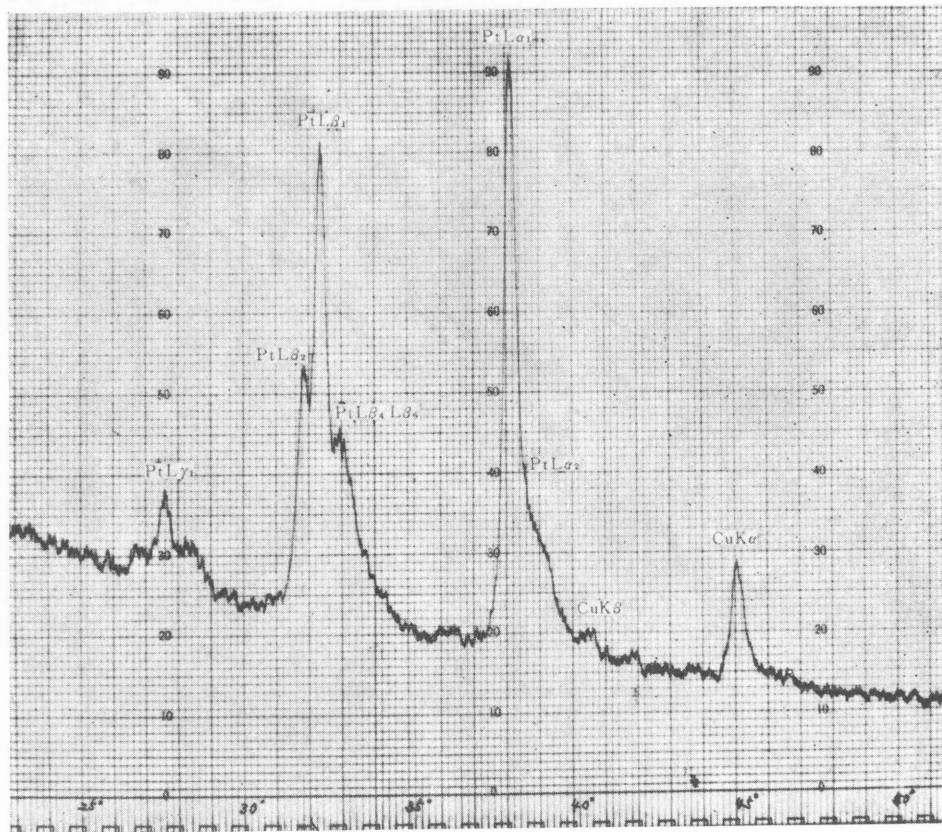
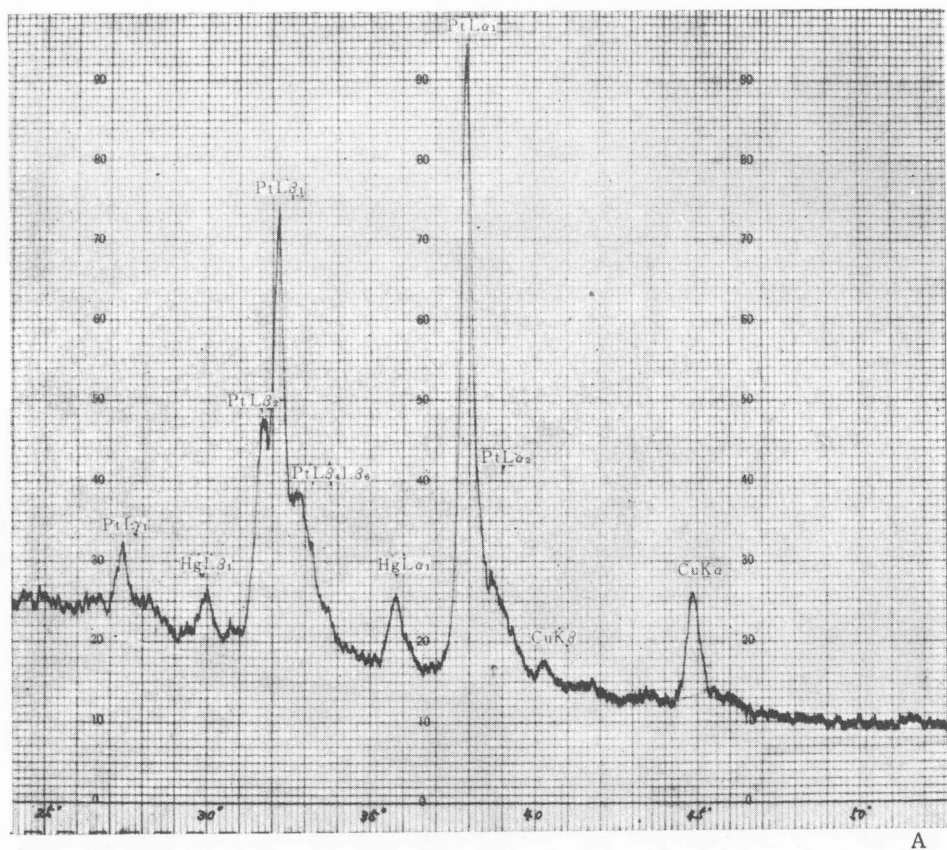
に判別出来る程度の試料でも、非破壊的に銅のスペクトル線が明らかに認められ、緑青と推定することが出来た。

六 覚猷使用の「紫土」の分析

秋山光和氏より平安中期の「熾盛仏頂威徳光明真言儀軌」における鳥

羽僧正覚猷の校合に用いられた「紫土」の顔料分析を依頼され、測定を行った。顔料その他の考察は秋山氏の論文に詳しく記されているので、こちらにおゆずりし、測定結果のみを次表に掲げることとする。

先ず大型試料台で測定を行ったため真空にしたり、ガスが流せないので、珪素、磷、アルミニウム、硫黄などの軽元素については測定は出来なかった。チタン以上の重金属領域に於て定性分析を行った。



挿図5 測定記録チャート A. 奥書紫土の部分 B. 白紙の部分

AにはBに見られない HgLa, HgLβ のスペクトル線のピークが表わされている。

「熾盛仏頂威徳光明真言儀軌」奥書測定結果

検出された スペクトル線	分光角度 (LiF)	X線強度 (カウント)		
		1. 紫土の部分	2. 朱書の部分	3. 文字のない部分
(水銀) $HgLa_1-II$	76.15°	—	12	—
(鉄) $FeK\alpha$	57.49°	16	32	16
(鉄) $FeK\beta_1$	51.72°	—	16	—
(銅) $CuK\alpha$	45.02°	90	76	100
(銅) $CuK\beta$	40.43°	16	8	20
(水銀) $HgLa_1$	35.92°	64	96	—
(水銀) $HgL\beta_1$	30.19°	32	60	—

他に対陰極から出る (白金) $Pt La_1, La_2, L\beta_1, L\beta_2, L\beta_4, L\beta_6, L\gamma$ の線がある。

測定条件 印加電圧 40kV. 印加電流 20mA.

対陰極 白金

分光結晶 リチウムフロライド (LiF)

検出器 シンチレーション・カウンタ

記録計のフルスケール 800カウント

之は日本紙に書かれたものであり、紙は有機物で、X線がよく透過するので、その頁でない他の頁の紙の影響をうけやすい。そこで測定方法を色々検討した結果、頁のうしろに一耗の厚さのアルミニウム (純度九九・九%) 板を入れ、紙の影響を除いて測定したのが、上のデータである。

資料とした文字が細かいため、照射面

るかも知れない。又鉄、銅については(1) (3)迄何れも同程度出ているから、紙から来るものと、装置や或はアルミニウムから来るものであろう (空実験でも鉄・銅は認められた)。

之は定性分析であるので、水銀や鉄、銅については量的なことは論じられないが、水銀化合物であることは断定出来る。従って「紫土」は朱に藍を混ぜたものであろうか (藍は有機物なので蛍光X線分析では分析出来ない)。このような紫色の出し方は既に山崎・秋山両氏が、鳳凰堂本尊胎内納入物でその前例を認めておられる。

なお覚猷が紫書したものを理覚が転写した「忿怒金剛童子念誦法」の校合文字や奥書の一部を測定したところ、やはり右と同様に金属としては水銀のみが認められ、朱と有機顔料とを混ぜたものと判断された。

尚秋山氏が鉄の化合物の使用の可能性も考えられたので、鉄のスペクトル線についての取扱いも慎重に行い、ベンガラ等の顔料についても測定し、又他の測定結果からも検討したが、主成分とは認められない。

さらに同氏から提供された長島乙吉氏採集による天然の紫色の顔料となる様な鉱物や粘土についても、一、二点測定を行ったが、一つは鉄の化合物であり、他も鉄が検出され粘土に鉄の化合物が吸着し紫色に発色しているように見受られた。

以上蛍光X線分析の紹介と応用例を記したが、非破壊的に分析出来る特色を最大限に發揮し、時代や地域の標準となる試料を数多く測定し、美術史、技術史、考古学にも役立つ基礎データの蓄積に努力している。

積が非常に小さく、スペクトル線の強度が弱いけれども、この結果から、(1)の紫土の顔料の主成分は、 $HgLa_1 \cdot HgL\beta_1$ が認められる。従ってこれを水銀化合物と断定した。(2)の朱書の部分も水銀化合物で、朱 (硫化水銀) と断定出来る。 $HgL\beta_1$ のピークがほんの少し高いように見えるが、(スペクトル線 La_1 と $L\beta_1$ の強度比は1:1)、他の元素の線と重なって